Zur

Kenntniss des Amarins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HANS KOHLSTOCK

AUS

BERLIN.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Seinen Geschwistern

in Liebe gewidmet

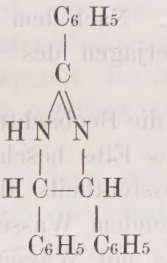
vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0068

Das Amarin ist seit seiner Entdeckung durch Laurent Gegenstand zahlreicher, interessanter Untersuchungen gewesen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_{18} H_{22} N_2, es ist also isomer mit Hydrobenzamid und eine gut charakterisirte, einsäurige Base. Die älteren Arbeiten haben nur verhältnissmässig wenig Anhaltspunkte zur Ableitung einer Constitutionsformel geliefert, erst Arbeiten der letzten Jahre verdanken wir näheren Aufschluss über die Natur der Base.

Fischer und Troschke wiesen, dadurch dass sie Amarin durch gelinde Oxydation in Lophin und dann durch stärkere in Benzamid und Dibenzamid überführten, nach, dass es drei Phenylreste enthalten müsse.[1]) Auf Grund dieser Thatsache und weiterer Arbeiten, die im hiesigen Laboratorium über Amarin ausgeführt wurden, stellte Claus[2]) folgende Formel auf:



welche sich mit allen Reaktionen und Umsetzungen gut in Einklang bringen lässt.

---

[1]) Berl. Berichte 1880 p. 706.

[2]) Berl. Berichte 1882 p. 2333.

Zur Darstellung des Amarins wurde der von Claus und Elbs[1]) vorgeschriebene Weg eingeschlagen.

Benzaldehyd in etwa dem gleichen Volumen Aether gelöst, wird längere Zeit, etwa 8 bis 14 Tage, mit dem vierfachen Volumen conc. wässrigem Ammoniak versetzt, sich selbst überlassen.

Während dieser Zeit ist die Bildung des Hydrobenzamids vor sich gegangen, das sich in farblosen Krystallmassen abgesetzt hat: Von der Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen und getrocknet bilden sie ein sehr reines Material. Zur Ueberführung des Hydrobenzamids in das isomere Amarin wird ersteres je nach der Quantität 2 bis 4^{h} auf 120 bis 130^{0} C. erwärmt, die Schmelze noch heiss in wenig Alkohol gelöst, und unter starkem Umschütteln mit conc. Salzsäure im Ueberschuss versetzt: Das salzsaure Salz fällt sofort aus. Durch Auswaschen mit Aether wird es von den anhängenden Harzen befreit; die freie Base endlich wird aus dem Salz durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge gewonnen. Nach dem Verdünnen mit Wasser und theilweisem Verjagen des Alkohols scheidet sich das Amarin ab.

Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass das Amarin nicht, wie es Elbs beschreibt, als Harzkuchen ausfiel, sondern grösstentheils als feste krystallinische Masse, die in siedendem Wasser nicht schmolz. Als die Masse mehrmals mit Wasser aufgekocht war, um die vom Verseifen noch anhängende Kalilauge zu entfernen, zeigte eine Probe den Schmelzpunkt über 120^{0} C.

Die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, dass der hohe Schmelzpunkt durch beigemengtes Lophin bedingt

[1]) Berl. Berichte 1830 p. 1418.

war. Die Masse wurde deshalb aus Aether umkrystallisirt und lieferte in der That, neben sehr wenig Lophin, das ungelöst zurückblieb, Amarin vom Schmelzpunkt 100° C. Dieses so gereinigte Material wurde von neuem mit Wasser aufgekocht, und es gelang, durch mehrmaliges Wiederholen der Operation, den Schmelzpunkt der Base auf 123 bis 126° C. zu steigern, während beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether wiederum ein Produkt vom Schmelzpunkt 100° C. resultirte.

Die Annahme, dass Amarin in verschiedenen Modificationen mit verschiedenen Schmelzpunkten auftreten kann, lässt sich nach unserer jetzigen Kenntniss dieses Körpers nicht wohl von der Hand weisen. Auffällig erschien das Auftreten ähnlicher Verbindungen in Modificationen, die sich nur in Bezug auf den Schmelzpunkt unterscheiden, schon Kühn,[1]) der es als Eigenthümlichkeit dieser Gruppe bezeichnet.

Bahrmann[2]) giebt neuerdings den Schmelzpunkt des Amarins zu 113° C. an; denselben Weg einschlagend, nämlich über das essigsaure Amarin, erhielt ich jedoch gleichfalls ein Produkt vom Schmelzpunkt 100° C.

Ebenso sonderbar, und ein neuer Beweis, dass Amarin in verschiedenen Modificationen auftreten kann, ist, dass der Schmelzpunkt des frisch aus essigsaurem Salz durch Ammoniak gefällten Amarins kurz oberhalb 90° C. liegt.

Erwähnt sei noch, dass es mir nicht gelang, die bei 126° C. schmelzende Modification als solche umzukrystallisiren: Stets resultirte nach dem Umkrystallisiren die bei 100° C. schmelzende. Da die Bildung der zweiten Modification also nur bei Gegenwart von Wasser und in höherer Temperatur vor sich zu gehen

[1]) Annalen der Chemie 122 p. 322.

[2]) Journal pr. Chem. 27 p. 295.

scheint, hoffte ich dieselbe dadurch krystallisirt und mit dem gleichen Schmelzpunkt erhalten zu können, dass ich sie in verdünntem Alkohol löste, die Lösung längere Zeit am Rückflusskühler kochte, und dann zur Krystallisation sich selbst überliess. Auch diese Operation hatte jedoch nicht den gewünschten Erfolg; **die erhaltenen Krystalle schmolzen wieder bei 100° C.**

Bei der reichhaltigen Literatur über das Amarin fällt es auf, dass bislang **Monosubstitutionsprodukte** dieses Körpers nicht dargestellt wurden. Es finden sich zwar einzelne Angaben, dass ein solches Derivat erhalten worden sei, doch sind es grösstentheils nur Vermuthungen, die eines strikten Beweises ermangeln.

So glaubt Elbs,[1]) durch einfaches Stehenlassen einer ätherischen Lösung von einem Molekül Amarin und einem Molekül Jodmethyl als Nebenprodukt ein Jodid erhalten zu haben, aus dem Kali eine Base abschied, die zwischen 72 und 74° C. schmolz. Er hielt die Base für Monomethylamarin. Auch durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin glaubt er eine analoge Reaktion erzielt zu haben, und zu einem Mono-Benzylamarin gelangt zu sein. Diese Annahme ist jedoch heute wohl nicht mehr aufrecht zu erhalten. Es ist jetzt wohl mit voller Sicherheit als erwiesen anzunehmen, dass Amarin mit Halogenalkylen auch bei der Einwirkung im einfach molekularem Verhältniss, in alkoholischer oder ätherischer Lösung, ob in der Wärme oder Kälte, immer derart reagirt, dass zugleich Substitution eines Alkylrestes und Addition eines Halogenalkyls unter

[1]) Inaug. Dissertation, Freiburg i. B. 1881 p. 24.

gleichzeitiger Bildung von halogenwasserstoffsaurem Amarin, stattfindet.

In neuerer Zeit hat Bahrmann[1]) eine Arbeit über Amarin veröffentlicht, in der er über Einwirkung von Säurechloriden auf diesen Körper berichtet. Er glaubt durch Einwirkung von einem Molekül Acetylchlorid auf ein Molekül Amarin in absolut ätherischer Lösung ein einfaches Additionsprodukt, also Amarinacetylchlorid erhalten zu haben, und ein analoges Produkt aus Amarin und Benzoylchlorid. Beim Behandeln mit Alkohol zerlegen sich diese Verbindungen derart, dass aus zwei Molekülen Amarinacetylchlorid ein Molekül salzsaures Amarin und ein Molekül Acetylamarinacetylchlorid entsteht. Dieser Behauptung, die im Gegensatz mit den bis jetzt bekannten Reaktionen steht, wurde bald von Claus widersprochen[2]) mit dem Einwand, dass keineswegs ein Amarinacetylchlorid sich gebildet hätte, sondern gleich, analog der Borodin'schen Reaktion, salzsaures Amarin und Acetylamarinacetylchlorid entstanden ist. Bahrmann glaubte ein Monoadditionsprodukt in Händen zu haben, während wahrscheinlich dieses Gemisch vorlag, das natürlich bei der Analyse dieselben Zahlen, wie ersteres, ergeben muss. Dieses Gemisch schied sich, als unlöslich in Aether, ab, und wurde durch späteres Behandeln mit Alkohol einfach getrennt.

Nach unserer heutigen Kenntniss des Amarins dürfte durch **direkte Einwirkung** von Halogenalkylen ein **einfaches** Additions- oder Substitutionsprodukt nicht zu erwarten sein. Einen **indirekten** aber **praktischen** und zum Ziele führenden Weg veröffentlichten Claus und Elbs.[3])

[1]) Journal pr. Chem. 27 p. 295.
[2]) Berl. Berichte 1883 p. 1272.
[3]) Berl. Berichte 1883 p. 1272.

Die Formel des Amarins, wie sie von Claus aufgestellt wurde, theilt dem Körper eine Jmidgruppe zu, und es musste also ein Silbersalz mit einem Atom Silber deriviren, indem sich der Imidwasserstoff leicht gegen Silber austauscht. Claus und Elbs haben dieses Silbersalz auch erhalten, und zwar durch einfaches Zusammenbringen von Amarin in alkoholischer Lösung mit conc. ammoniakalischer Silberlösung in molekularem Verhältniss: Nach 1 bis 2 Tage langem Stehen hat sich dann das Silbersalz abgeschieden.

Diesen Weg über das Silbersalz schlug ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus ein, um zu den Monosubstitutionsprodukten des Amarins zu gelangen.

Nach der eben erwähnten Methode wurde Amarin, in einer reichlichen Menge Alkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge Silbernitratlösung zusammengebracht und darauf das Ganze mit conc. wässerigem Ammoniak versetzt, derart, dass Ammoniak in grösserer Menge, als zur Bindung der Salpetersäure nöthig, vorhanden war. Nach Verlauf von zwei Tagen hatte sich ein weisses krystallinisches Pulver abgesetzt, das sich zum Theil als Amarinsilber erwies; jedoch war es nur in so geringer Menge entstanden, dass die Ausbeute keineswegs eine zufriedenstellende war. (23 gr. Amarin lieferten nur 6 gr. Amarinsilber.) In den Laugen war auch keine Reaktion vor sich gegangen, sondern auf Zusatz von Wasser fiel Amarin unverändert aus; auf Zusatz von Aether Silbernitrat. Der Grund, dass keine Reaktion stattgefunden hatte, schien in der Concentration der Laugen zu liegen, und deshalb wurde durch Einengen der Lösungen eine Einwirkung zu erzielen gehofft.

War hierbei die Lauge etwa auf zwei Drittel eingedampft, so begann sich beim Erkalten die Lösung zu trüben und

es schied sich eine unansehnliche, harzartige, dunkle Masse ab, die nach und nach krystallinisches Gefüge annahm. Dieselbe ist in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Aether nicht löslich.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus eine aus feinen, warzig gruppirten, farblosen Nadeln bestehende Masse. Der Körper enthält Silber, ist jedoch nicht identisch mit dem von Claus erhaltenen, gegenüber dem er sich sofort durch seine Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Die Krystalle sind wasserhaltig, verlieren ihr Krystallwasser bald an der Luft und werden an der Oberfläche matt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175° C. Vorsichtig im Tiegel erhitzt zersetzt sich die Verbindung in Lophin, das sublimirt, und in rein weisses, metallisches Silber.

Eine Silberbestimmung der wasserfreien Substanz ergab 14,09 %, während das Claus'sche Silbersalz 26,6 % verlangt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: (Bemerkt sei noch, dass ich wegen der stark hygroscopischen Eigenschaften der bei 100° C. getrockneten Substanz, stets lufttrockenes, krystallwasserhaltiges Material zur Analyse verwandte, von dem zu gleicher Zeit stets eine Wasserbestimmung gemacht wurde. Der Einfachheit halber gebe ich nur die auf wasserfreie Substanz reducirten Zahlen.)

1) 0,217 gr. Substanz gaben 0,142 gr. C, entspr. 65,4 % C
0,217 gr. Substanz gaben 0,01107 gr. H, entspr. 5,1 % H

2) 0,2633 gr. Substanz gaben 0,1717 gr. C, entspr. 65,3 % C
0,2633 gr. Substanz gaben 0,0141 gr. H, entspr. 5,3 % H

Stickstoffbestimmung:

1) 0,4437 gr. Substanz gaben bei b = 743 mm und t = 7° C. 32,5 cc N, entspr. 0,03826 gr. N = 8,7 %.

2) 0,4682 gr. Substanz gaben bei b = 739 mm und t = 15,2° C. 36,25 cc N, entspr. 0,04124 N = 8,8 %.

Silberbestimmung:

1) 0,2842 gr. gaben 0,040 gr. Ag, entspr. 14,08 % Ag.
2) 0,289 gr. gaben 0,03975 Ag, entspr. 13,8 % Ag.

Wasserbestimmung:

1) 0,289 gr. Substanz verloren 0,0085 gr. H_2O, entspr. 2,9 % H_2O
2) 0,26175 gr. Substanz verloren 0,0055 gr. H_2O, entspr. 2,1 % H_2O.

Anfangs hielt ich den neuen Körper für ein wasserhaltiges Diamarinsilber (worauf auch die Analysen stimmen); doch lehrten bald einige Reaktionen, dass diese Annahme eine irrthümliche war. War es aber der Fall, so musste er mit Benzylchlorid eine ähnliche Umsetzung erleiden, wie Amarinsilber.

Zu dieser Untersuchung wurde die Verbindung, in wenig Chloroform gelöst, mit der berechneten molekularen Menge Benzylchlorid versetzt und längere Zeit unter Druck im Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr 5 h wurde der Versuch unterbrochen. Es hatten sich in der Röhre neben Chlorsilber gelbe, körnige Krystalle abgesetzt. die sich jedoch beim Versetzen mit mehr Chloroform wieder lösten. Der gelbe Körper, der sich zuerst ausgeschieden hatte, enthielt Salpetersäure. Die Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten ein Gemenge mehrerer Körper.

So bot der Versuch, wenn auch nicht den gewünschten Erfolg, so doch den Hinweis, dass der ursprüngliche neue Körper salpetersäurehaltig sein müsse. In der That konnte dies leicht durch folgende Reaktionen nachgewiesen werden:

Schwefelsaure Indigolösung mit etwas Salzsäure gekocht, wurde auf Zusatz des neuen Silbersalzes entfärbt.

Der Körper in möglichst verdünntem Alkohol gelöst und siedend heiss mit Natriumamalgam versetzt entwickelt Ammoniak. Amarin zeigt für sich diese Reaktion nicht.

Dagegen wurde hierbei die interessante Beobachtung gemacht, dass sich aus der mit Amalgam behandelten alkoholischen Amarinlösung nach dem Erkalten ein schön krystallisirender Körper abschied, der jedenfalls, der Reaktion und dem Entstehen nach, als

Hydroamarin

anzusprechen ist. Es schmilzt bei 92° C., ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol und Aether. Die eingehenden Untersuchungen dieses Körpers werden fortgesetzt.

Die Zusammensetzung des obenbeschriebenen Silbersalzes ist nach der Elementaranalyse folgende:

$$(C_{21}\ H_{18}\ N_2)_2\ Ag\ NO_3 + H_2\ O$$

Berechnet:		Gefunden:	
C = 65,7 %		65,4 %	65,3 %
H = 4,7 %		5,1 %	5,3 %
N = 9,1 %		8,7 %	8,8 %
Ag = 14,09 %		14,1 %	14,0 %

Trockenverlust: 2,9 % und 2,1 %

1 Molekül Krystallwasser entspricht 2,3 %.

Der neue Körper ist:

Diamarinsilbernitrat.

Denselben erhielt ich auch in prachtvoll ausgebildeten, rhombischen Prismen durch längeres Stehenlassen (etwa vier bis fünf Wochen) einer alkoholisch-

wässrigen Amarinlösung mit Silbersalpeter. Er ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Chloroform, und schmilzt bei 175° C.; bei höherer Temperatur zersetzt er sich, indem Lophin sublimirt, und rein metallisches Silber zurückbleibt.

Mit verdünnten Säuren zersetzt er sich leicht unter Bildung des entsprechenden Silber- und Amarinsalzes.

Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Alkalien: Es liesse sich eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_{21}\,H_{18}\,N_2)_2\,Ag\,NO_3 + KO\,H =$$
$$C_{21}\,H_{18}\,N_2\,.\,C_{21}\,H_{17}\,N_2\,Ag + KNO_3 + H_2O$$

erwarten, unter Bildung eines Diamarinsilbers; doch geschieht dies nicht.

Wird Diamarinsilbernitrat in Alkohol gelöst und mit Kalilauge versetzt, so zerfällt es glattauf in: Amarin, Amarinsilber und Natronsalpeter. Amarin wird vom Silbersalz durch Auswaschen mit Alkohol getrennt. Das resultirende Silbersalz ist identisch mit dem von Claus erhaltenen.

Die Bildung dieser Doppelverbindung bei der Darstellung des Amarinsilbers trotz des Zusatzes von überschüssigem Ammoniak, scheint von dem Bestreben des Amarins, Additionsprodukte zu bilden, abhängig zu sein.

Um der Möglichkeit der Bildung dieser Verbindung vorzubeugen, wurde versucht das Silber in Abwesenheit von Salpetersäure in das Amarin einzuführen.

Eine stark verdünnte, alkoholische Lösung von Amarin wurde längere Zeit mit frischgefälltem Silberoxyd gekocht. Als der Versuch unterbrochen wurde, zeigte es sich, dass die gewünschte Einwirkung nicht eingetreten war; vielmehr hatte das Silberoxyd oxydi-

rend auf das Amarin gewirkt, und einen Theil davon in Lophin übergeführt.

Eine vorzügliche Darstellungsweise des Amarinsilbers, die quantitativ genau verläuft und zugleich den Vortheil bietet, dass das Salz sofort ausfällt und filtrirt werden kann, besteht darin, dass man Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung unter beständigem Schütteln der alkoholischen Amarinlösung zufügt. Zweckmässig ist es, diese Operation bei Luftabschluss vorzunehmen, da sich sonst das entstehende Silbersalz leicht bräunt; fertig gebildet ist es fast unempfindlich gegen Licht. Ferner thut man gut, etwas mehr als die berechnete Menge Amarin anzuwenden, um sicher zu sein, dass alles Silber in Reaktion tritt, denn dieses lässt sich nur schwer entfernen und überdies wird das Salz durch zu vieles Auswaschen leicht dunkel gefärbt.

Beobachtet wurde noch, dass wenn man die frisch gefällte Masse des Silbersalzes im Proberörchen kocht, letzeres sich mit einem schönen Silberspiegel überzieht.

Das Amarinsilber

stellt, wenn gut ausgewaschen und getrocknet, ein lockeres weisses Pulver dar. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich, nur Ammoniak und Chloroform nimmt es spurenweis auf.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 218° C.; bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; rein metallisches, kohlefreies Silber bleibt zurück, Lophin sublimirt in quantitativer Menge.

Verdünnte Säuren wirken leicht zersetzend darauf ein: so giebt alkoholische Salzsäure direkt Chlorsilber.

Gegen wässerige Alkalien verhält es sich ziemlich

indifferent; erwärmt man es aber mit alkoholischer Kalilösung längere Zeit am Rückflusskühler, so zerfällt es glattauf in Silberoxyd und Amarin.

Bemerkenswerth ist ferner noch, dass es unter Umständen fähig ist, direkt Additionsprodukte zu bilden. So kann ein Amarinsilbermethyljodid durch Zusammenbringen von Amarinsilber und Jodmethyl, das mit etwas Aether verdünnt ist, dargestellt werden.

Die Elementaranalyse des Amarinsilbers ergab folgende Zahlen:

0,256 gr. Substanz gaben 0,011 gr. H, entspr. 4,28 % H
0,256 gr. gaben 0,158 gr. C, entspr. 62,01 % C.
0,284 gr. gaben 0,0205 gr. N, entspr. 7,2 % N.

Silberbestimmung:

0,20475 gr. Substanz gaben 0,0545 Ag = 26,58 %
0,2100 gr. Substanz gaben 0,05575 Ag = 26,55 %
0,335 gr. Substanz gaben 0,0885 Ag = 26,4 %
0,20525 gr. des lufttrockenen Salzes wurden 3 h auf 100° und 1 h auf 120° erhitzt;
Trockenverlust: 0,0005 gr.

Das Salz ist also wasserfrei und entspricht der Formel:

$C_{21}H_{17}N_2Ag$:

Berechnet:	Gefunden:
C 62,2 %	62,01 %
H 4,19 %	4,28 %
N 6,9 %	7,2 %
Ag 26,6 %	26,58 % 26,55 % 26,4 %

Die Existenz dieses Salzes ist ein unzweifelhaft sehr bedeutendes Moment zur Erkenntniss der Structur des Amarins. Die Claus'sche Amarinformel theilt dem Körper eine Imidgruppe zu, wonach ein Silbersalz mit nur einem Atom Silber deriviren muss und diese Vor-

aussetzung ist mit der Existenz dieses Amarinsilbers experimentell bewiesen. Verschiedene ältere für das Amarin aufgestellte Formeln, wie die von Japp, Robinson und Borodin, sind als falsch erwiesen.

Wie schon erwähnt, ist der Weg zur Darstellung von Monosubstitutionsprodukten von Claus und Elbs gezeigt worden:

Amarinsilber setzt sich unter Umständen mit Halogenalkylen um unter Bildung von Halogensilber und alkylirtem Amarin. Zu dieser Umsetzung eignet sich besonders Benzylchlorid wegen des leichten Austausches, dessen das Chlor-Atom fähig ist.

Zur Darstellung des Monobenzylamarins wird fein gepulvertes Amarinsilber mit der berechneten molekularen Menge Benzylchlorid innig gemengt, längere Zeit (etwa 6 ^{h}) im verschlossenen Gefäss auf 100^{0} C. erhitzt:

Nach Verlauf dieser Zeit ist die Reaktion beendet; es hat sich eine gleichförmige, weiche Masse gebildet, die mit Aether extrahirt wird. Alkohol löst zwar leichter, doch bietet Aether den Vortheil, dass etwaig gebildete Additionsprodukte ungelöst bleiben, also nur basische Substitutionsprodukte in Lösung gehen.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Base als hellbraun gefärbtes Harz zurück, das oft schön urangrüne Fluorescenz zeigt. Durch Umkrystallisiren gelingt es nicht, die Base rein zu erhalten; man erhält sie krystallisirt auf einem Umweg über ein Salz, aus dem dann durch Verseifen die freie Base abgeschieden werden kann. Am reinsten, wenn auch etwas umständlich, erhält man sie, wenn man den ursprünglichen, ätherischen Extrakt mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure

versetzt: Das oxalsaure Salz fällt als unlöslich in Aether aus, während die Schmieren gelöst bleiben.

Einfacher ist es, den Harzkuchen in wenig Alkohol zu lösen und unter starkem Schütteln mit Salzsäure zu versetzen. Arbeitet man aber nicht sehr vorsichtig, so fällt oft das salzsaure Salz sammt den Schmieren aus, die weder durch Kochen mit Aether, noch durch Umkrystallisiren zu entfernen sind. Das ausgefällte salzsaure Salz wird darauf gut mit Aether ausgewaschen, der die Schmieren löst, die Krystalle aber selbst völlig intakt lässt.

Das salzsaure Salz wird nun in Alkohol gelöst und nach und nach festes Aetzkali hinzugefügt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und theilweisem Verjagen des Alkohols erhält man die freie Base als körnig-krystallinische Masse.

Monobenzylamarin

krystallisirt aus Alkohol in rosettenförmig gruppirten Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Chloroform, und ist eine gut charakterisirte Base.

Sie schmilzt bei 122 — 124° C., ohne sich merklich dunkler zu färben.

Die Elementar-Analyse lieferte folgende Zahlen:

angew. Substanz: 0,205 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 86,6 %	CO_2 = 0,650 gr. = 86,6 % C.
H = 6,18 %	H_2O = 0,1152 gr. = 6,25 % H.

Die Base ist also Monobenzylamarin:

$$C_{21}\ H_{17}\ (C_7\ H_7)\ N_2.$$

Ein Versuch, dieselbe direkt durch Erwärmen von in

Alkohol suspendirtem Amarinsilber und Benzylchlorid zu erhalten, misslang vollkommen. Zwar hatte sich Chlorsilber abgeschieden, doch war eine complicirtere Umsetzung eingetreten: Der Rückstand der alkoholischen Lösung enthielt ein Gemenge mehrerer Körper. Im ersten Stadium der Reaktion hatte sich offenbar Benzylamarin gebildet, welches aber sofort mit noch nicht angegriffenem Benzylchlorid zusammentrat, und Benzylamarinbenzylchlorid bildete; ausserdem war salzsaures Benzylamarin und Dibenzylamarin entstanden: Wahrscheinlich hatte Benzylamarin verseifend auf Benzylamarinbenzylchlorid eingewirkt und so zur Entstehung beider Verbindungen Anlass gegeben.

Die Base kann man in sehr reinem Zustande auch erhalten, indem man Amarinsilber und Benzylchlorid, mit etwas Aether verdünnt, in eine Röhre einschliesst und kurze Zeit auf 120° C. erhitzt. Die Reaktion ist schneller beendet; doch bietet dies Verfahren den Nachtheil, dass die Reaktionsmasse nur sehr schwierig aus der Röhre herauszubringen ist.

Salzsaures Benzylamarin.

Uebersättigt man eine heisse, alkoholische Lösung des Benzylamarins mit Salzsäure, so scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols in der Kälte das salzsaure Salz ab.

Dasselbe ist schwierig in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

In Wasser und Chloroform ist es nur schwer löslich, in Aether absolut unlöslich; Alkohol nimmt es leicht auf.

Alkalien, auch Ammoniak, scheiden daraus die freie Base ab.

Das Salz schmilzt unzersetzt bei 170° C. (uncorr.).

Analyse:

0,2265 gr. verloren nach einstündigem Erhitzen auf 120°: 0,0010 gr. H_2O;

0,2255 gr. angew. Substanz gaben 0,0756 gr. AgCl, entspr. 8,3 % Cl

0,200 gr. angew. Substanz gaben 0,0671 gr. AgCl, entspr. 8,4 % Cl.

Berechnet: 8,36 % Cl.

Das Salz ist also wasserfrei und hat die Formel:

$C_{21} H_{17} (C_7 H_7) N_2 . H Cl$.

Platindoppelsalz des salzsauren Benzylamarins.

Wird zu einer kalten, alkoholischen Lösung des Salzes Platinchlorid gesetzt, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der nach dem Trocknen heller wird.

Er ist in kaltem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. Er sintert bei 165° C. zusammen und beginnt bei 175° C. zu schmelzen; oberhalb 235° zersetzt er sich und verwandelt sich in eine schwarze Masse.

Die Analysen ergaben:

0,3295 gr. Subst. verloren beim 6h Erhitzen auf 100° und 1 h auf 120°: 0,01225 gr. = 3,7 % H_2O.

0,01725 gr. Substanz gaben 0,0533 gr., entspr. 16,7 % Pt.

0,382 gr. Substanz gaben 0,06325 gr., entspr. 16,56 % Pt.

Berechnet: 16,56 % Pt.

Ein Wassergehalt von $2^1/_2$ Molekülen entspricht einem Trockenverlust von 3,6 % H_2O.

Verlust gefunden: 3,7 %.

Das Doppelsalz enthält $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser und entspricht der Formel:

$(C_{21}\ H_{17}\ C_7\ H_7\ N_2.\ H\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4 + 2^1/_2\ H_2O$.

Dichromsaures Benzylamarin.

Löst man Benzylamarin (oder auch die ursprüngliche Harzmasse) in verdünnter Essigsäure, und setzt nach dem Erkalten Chromsäure oder besser eine Lösung von dichromsaurem Kalium hinzu, so fällt das chromsaure Salz als rothgelbes, körniges Pulver aus, das sich an der Luft leicht dunkler färbt. Es ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Aus letzterem kann es leicht umkrystallisirt werden, doch nicht ohne partielle Zersetzung zu erleiden; es schmilzt bei 90° C. zu einer dunklen Masse, die bei etwas höherer Temperatur sich zersetzt. Trotz des niederen Schmelzpunktes ist es wasserfrei. Alkoholische Kali und Natronlösung verseifen es nur schwer. Wird das chromsaure Salz längere Zeit mit Eisessig gekocht, so oxydirt es sich, fast so leicht, wie Amarin selbst. Ueber den Verlauf der Reaktion wird später berichtet werden.

Die Resultate der Analysen sind:

0,17125 gr. angew. Substanz gaben 0,0250 gr. Cr_2O_3, entspr. 10 % Cr.

0,1355 gr. angew. Substanz gaben 0,0205 gr. Cr_2O_3, entspr. 10,34 % Cr.

Berechnet: 10,4 % Cr.

Das Salz ist wasserfrei und entspricht der Formel:

$(C_{21}\ H_{17}\ (C_7\ H_7)\ N_2)_2\ H_2\ Cr_2\ O_7$.

Oxalsaures Benzylamarin.

Man erhält dieses Salz leicht durch Versetzen einer ätherischen Lösung der freien Base mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure. (Oxalsäure ist nicht, wie vielfach angegeben wird, unlöslich in Aether; besonders wird entwässerte in beträchtlicher Menge von Aether aufgenommen.)

Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 240°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen. (Bemerkt sei noch, dass das Salz einfach in Alkohol gelöst, schwach mit Essigsäure angesäuert und darauf mit alkoholischer Chlorcalciumlösung im Ueberschuss versetzt wurde.)

0,25 gr. Substanz gaben 0,070 gr. $CaCO_3$, entspr.
0,027 gr. $C_2 O_4 H_2$ = 10,8 % $H_2 C_2 O_4$.
Berechnet: 10,4 % für die Formel:
$(C_{21} H_{17} (C_7 H_7) N_2)_2 H_2 C_2 O_4$.

Oxydation des Benzylamarins.

Die von Fischer und Troschke aufgestellte Strukturformel des Amarins ist auf die Thatsache begründet, dass Amarin durch gemässigte Oxydation in Lophin und dieses weiter in Benzamid und Dibenzamid übergeführt werden kann.[1]) Diese Chemiker hatten zunächst dichromsaures Amarin dargestellt, indem sie eine schwach essigsaure Lösung des Amarins mit Chromsäure versetzten.

Zur Literatur dieses Salzes, des dichromsauren Amarins, sei folgendes noch hinzugefügt: Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Aether absolut unlöslich. Alkohol nimmt es leicht auf, und es lässt sich aus demselben in feinen Nadeln, die etwas dunkel gefärbt sind, umkrystallisiren. Zwischen 145—150° C. fängt es an zu schmelzen unter gleichzeitiger Zersetzung: Chromoxyd bleibt zurück, während Lophin sublimirt.

Fischer und Troschke gaben an, dass wenn dieses chromsaure Salz in Eisessig gelöst und einige Zeit gekocht wird, beträchtliche Mengen von Lophin entstehen, und dass diese Base aus den Laugen durch Verdünnen mit Wasser und durch Behandlung des entstandenen Niederschlages mit Alkalien und verdünnter Essigsäure leicht gewonnen werden könne.

Beim Arbeiten nach dieser Vorschrift gelang es mir jedoch nur selten, irgendwie beträchtliche Mengen von Lophin zu erhalten: Zum grössten Theil war die Oxydation schon weiter vorgeschritten und der erhaltene Niederschlag bestand wesentlich aus Benzamid und Dibenzamid.

[1]) Berl. Ber. 1880 p. 708.

Der Grund hiervon geht aus der Betrachtung der Formel des dichromsauren Amarins leicht hervor:

$$(C_{21}\,H_{18}\,N_2)_2\,H_2\,Cr_2\,O_7;$$

denn bei seiner Zersetzung wird aus dem Molekül ein Atom Sauerstoff **mehr disponibel**, als zur Oxydation zu Lophin nothwendig ist; desshalb ist die Bildung von Benzamid und Dibenzamid begreiflich.

Wenn nun auch, wie im Späteren ausführlicher berichtet werden wird, die Oxydation des Amarins mit Chromsäure im allgemeinen keinen quantitativen Verlauf nimmt, so schien es mir in diesem Fall doch vortheilhaft, das vakante Sauerstoffatom noch in Reaktion treten zu lassen. Dies lässt sich einfach dadurch erreichen, dass man auf ein Molekül chromsaures Salz noch ein Molekül freie Base hinzufügt, das Gemenge in Eisessig löst und einige Zeit über freiem Feuer kocht. Will man ganz sicher gehen, so erwärmt man die Lösung auf dem Wasserbade: Doch nimmt die Reaktion dann Stunden in Anspruch.

Die Oxydation verläuft nach der Gleichung:

$$(C_{21}\,H_{18}\,N_2)_2\,H_2\,Cr_2\,O_7 + C_{21}\,H_{18}\,N_2 = 3\,C_{21}\,H_{16}\,N_2 + 4\,H_2\,O + Cr_2\,O_3.$$

Vortheilhaft ist es ferner, nicht **reinen**, gefrornen Eisessig anzuwenden, sondern denselben vorher mit etwas verdünnter Essigsäure zu versetzen; die Oxydation geht **dann glatter und schneller von Statten.**

Die Lösung wurde darauf mit heissem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten der entstandene Niederschlag mit Kalilauge behandelt, um unverändert ausgefallenes chromsaures Amarin zu zerstören, und dann mit **verdünnter** Essigsäure ausgekocht. Die anzuwendende Säure darf aber **nicht stärker als 20 %** sein: Eine solche löst Lophin nicht, dagegen nimmt eine 25-%.

Säure es schon mit Leichtigkeit auf. Nach diesem Verfahren erhält man eine zufriedenstellende Ausbeute.

Nachdem so die Bedingungen zur Ueberführung des Amarins in Lophin nochmals eingehend beobachtet worden waren, war es von Interesse zu erfahren, wie sich das benzylirte Amarin einer derartigen gelinden Oxydation gegenüber verhalten würde.

Die Vermuthung lag nahe, dass Benzylamarin durch gemässigte Oxydation mit Chromsäure **Benzyllophin** geben würde.

Dichromsaures Benzylamarin und Benzylamarin in molekularem Verhältniss wurden in Eisessig gelöst und einige Zeit gekocht. Aus der mit heissem Wasser verdünnten Lösung setzte sich nach dem Erkalten kein merklicher Niederschlag ab; Spuren eines weissen Körpers waren entstanden, doch nicht in zur Untersuchung genügender Menge. Da die verdünnten essigsauren Laugen auch auf weiteren Zusatz von Wasser keinen Niederschlag gaben, wurden dieselben mit Ammoniak versetzt. Der nun entstandene Niederschlag (der vermuthlich aus freier Base und unverändert ausgefallenem essigsaurem Salz bestand) wurde mit alkoholischem Kali behandelt. Der hierbei resultirende Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt: er zeigte den Schmelzpunkt 100° C., — war also Amarin.

Wurde bei der Oxydation die Flüssigkeit noch längere Zeit gekocht, so entstand in einem Fall eine nachweisbare Menge von Lophin.

Nie dagegen gelang es mir, die Oxydation so zu leiten, dass ich einen Körper erhielt, der zur Annahme berechtigte, ein benzylirtes Lophin zu sein.

Nach diesen Beobachtungen scheint es zweifellos zu sein, dass durch gemässigte Oxydation monosubstituirter Amarine monosubstituirte Lophine **nicht** zu er-

halten sind; dass vielmehr die zuletzt eingeführte Benzylgruppe **zuerst** angegriffen und herausoxydirt wird und einfaches Amarin resultirt. Jst dies der Fall, so muss sich in den Rückständen Benzoësäure vorfinden; in der That kann diese durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht nachgewiesen werden.

Dem eben erwähnten Fall analog verhält sich nun auch die freie Base bei der Oxydation mit Chromsäure nach der Radziscewsky'schen Vorschrift. Diese Oxydation war von besonderem Interesse deshalb, weil sie Aufschluss geben musste über die Stellung der Imidgruppe gegenüber den andereu Gruppen im Amarin-Molekül. Je nachdem war entweder ein benzylirtes Benzamid **und** Di-Benzamid, oder **nur** Di-Benzamid zu erwarten. Die Oxydation nimmt jedoch auch wiederum den Verlauf, dass die Benzylgruppe **zuerst** abgespalten wird und die Reaktion dann der Radziscewsky'schen Beobachtung gemäss unter Bildung von Benzamid und Dibenzamid fortschreitet.

Verschiedentlich endlich wurde versucht, die Oxydation quantitativ mit chromsaurem Kali und Eisessig durchzuführen, jedoch ohne Resultat: Die Unmöglichkeit einer quantitativen Umsetzung ist übrigens schon aus der Radziscewsky'schen Vorschrift ersichtlich, die einen grossen Ueberschuss von Chromsäure vorschreibt.

Additionsderivate des Benzylamarins: Benzylamarin und Benzylchlorid.

Es war von Interesse zu erfahren, wie sich die neu dargestellte Base der Einwirkung von Benzylchlorid gegenüber verhalten würde. Dass überhaupt eine Addition stattfinden würde, stand wohl nach den bis jetzt bekannten Reaktionen des Amarins ausser jedem Zweifel; jedoch schien es fraglich, ob die durch Addition von Benzylchlorid zum Benzylamarin entstehende Verbindung **identisch** mit dem durch direkte Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin erhaltenen Benzylamarin-benzylchlorid sein würde.

Zu dieser Untersuchung wurde Benzylamarin in Alkohol gelöst, mit der molekularen Menge Benzylchlorid versetzt, am Rückflusskühler erhitzt. Nach 2 Tagen wurde der Versuch unterbrochen und darauf von der klaren Lösung der Reaktionsmasse der Alkohol verdunstet. Es hinterblieb eine harzige Masse, die mit vielen undeutlichen Krystallen durchsetzt war: Es gelang nicht, durch Umkrystallisiren deutlich entwickelte Individuen zu erhalten.

Die Masse ist in Wasser und Aether unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Chloroform; der Schmelzpunkt liegt bei etwa 45° C. Ammoniak greift den Körper nicht an, alkoholische Kalilauge zersetzt ihn sofort. Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,210 gr. angew. Substanz gaben 0,61 gr. Ag Cl,
entspr. 6,8 % Cl.

Berechnet für: $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2C_7H_7Cl$,
Cl = 6,9 %.

Der erhaltene Körper ist also Benzylamarinbenzylchlorid **und ist identisch mit dem von Claus und Elbs dargestellten.**

Zur näheren Bestätigung wurde das Chlorid mit alkoholischer Kalilösung verseift. Die erhaltene Base krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten strahlförmig gruppirten Nadeln, welche bei 140° C. schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Chloroform. Nach allen diesen Eigenschaften ist dieselbe Dibenzylamarin.

Versetzt man eine alkoholische Lösung mit etwas Salzsäure und Platinchlorid, so erhält man das charakteristische, dunkle Platindoppelsalz, vom Schmelzpunkt 205° C. Eine Platinbestimmung ergab:

0,2668 gr. Substanz lieferten 0,0401 gr. Pt., entspr. 14,3 %

Berechnet für: $(C_{21}\,H_{16}\,(C_7\,H_7)_2\,N_2\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4$:

14,4 % Pt.

Durch diesen Versuch ist festgestellt, dass das durch Addition von Benzylchlorid und Benzylamarin erhaltene Produkt identisch ist mit dem durch direkte Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin entstehenden Benzylamarinbenzylchlorid.

Benzylamarin und Methyljodid.

Zur Darstellung des Benzylamarinmethyljodids lassen sich folgende Wege einschlagen:

Eine ätherische Lösung von Benzylamarin mit der molekularen Menge Jodmethyl versetzt, lässt man in verschlossener Flasche längere Zeit stehen: Das entstehende Jodid scheidet sich dann als unlöslich in Aether, in sehr reinem Zustande, ab.

Schneller zum Ziele gelangt man, wenn man Benzylamarin mit Jodmethyl einfach in alkoholischer Lösung etwa ein bis zwei Tage am Rückflusskühler kocht; jedoch sind die Ausbeuten nicht so gut, wie sich wohl auch erwarten liesse, da sich stets mehr oder weniger harzige Nebenprodukte bilden, die später die Krystallisation bedeutend erschweren. Arbeitet man nach dem letzten Verfahren, so erhält man neben Benzylamarinmethyljodid als Nebenprodukt einen zweiten Körper, der als

Benzylamarinmethyltrijodid

anzusprechen ist.

Seine Entstehung ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass sich durch Kochen mit wasserhaltigem Alkohol etwas Jodmethyl zersetzt und so Anlass zur Bildung dieses Trijodids gegeben wird.

Dasselbe ist in Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich: Es bildet sehr gut ausgebildete, braunviolette Krystalle, die bei 170° C. schmelzen; Eine Jodbestimmung ergab:

48,2 % J

während die Formel:

$C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2CH_3J_3$

48,5 % J

verlangt.

Benzylamarinmethyljodid.

Diese Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem fast unlöslich. Alkohol und Chloroform nehmen sie leicht auf; in Aether ist sie unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in undeutlichen, verfilzten Nadeln, die sich an der Luft und im Licht bald gelblich färben; Der Schmelzpunkt liegt bei 130° C. Von Ammoniak wird das Jodid nicht angegriffen; alkoholische Kalilauge scheidet dagegen leicht die Base ab.

Die Resultate der Analyse sind:

0,2031 gr. angew. Substanz gaben 0,095 gr. Ag J,
entspr. 24,2 % J,

während die Formel:

$C_{21} H_{17} (C_7 H_7) N_2 CH_3 J$
23,96 % J,

verlangt.

Methylbenzylamarin.

Wird, wie schon erwähnt, durch Behandeln des Benzylamarinmethyljodids mit alkoholischer Kalilauge gewonnen: Es resultirt hierbei eine Harzmasse, die bis jetzt nicht in krystallisirte und zur Analyse verwendbare Form übergeführt werden konnte. Diese Eigenthümlichkeit, als Harz auszufallen, und erst nach und nach, oft erst nach sehr langer Zeit krystallinisch zu werden, wurde schon bei verschiedenen andern Amarinderivaten beobachtet.

Die Base ist in Wasser unlöslich: Alkohol nimmt sie leicht auf.

Salzsaures Methylbenzylamarin.

Durch längeres Stehenlassen einer mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Methylbenzylamarins wurde das salzsaure Salz der Base in verhältnissmässig gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, ebenso in Aether; Alkohol nimmt es leicht auf, Chloroform weniger leicht.

Die Analyse ergab:

7,8 % Cl.

Berechnet: 8,3 %

Das Salz entspricht der Formel:

$C_{21} H_{16} (C_7 H_7) N_2 CH_3 H Cl$.

Platindoppelsalz des salzsauren Methylbenzylamarins.

Eine alkoholische Lösung der Base wird mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt; es entsteht ein gelber Niederschlag, der in Wasser und Aether unlöslich, dagegen leicht in Alkohol löslich ist. Im Kapillarröhrchen erwärmt, sintert er bei 150° C. zusammen und ist bei 165° C. vollständig geschmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,122 gr. angew. Substanz lieferten 0,019 gr. Pt.,
entspr. 15,6 % Pt.

Eine Platin- und Chlorbestimmung nach Wallach ergab:

angew. Substanz 0,2395 gr.:
0,0375 gr. Pt = 15,6 % Pt.
0,170 gr. AgCl = 17,4 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
15,7 % Pt.	15,6 % Pt.
17,3 % Cl.	17,4 % Cl.

Das Doppelsalz hat die Formel:

$(C_{21} H_{17} (C_7 H_7) (C H_3) N_2 . H Cl)_2 Pt Cl_4$.

Benzylamarin und Aethyljodid.

Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Benzylamarin verfährt man ebenso, wie vorher beim Methyljodid angegeben wurde. Nur thut man gut etwas längere Zeit, etwa $2^1/_2$ Tage, am Rückflusskühler zu erhitzen, da sich die Aethylverbindung schwerer addirt als die Methylverbindung. Diese Beobachtung steht auch in Einklang mit dem Erfahrungssatz, dass die Additionen desto leichter stattfinden, je kleiner die Kohlenstoffkette im Molekül ist.

Die hierbei entstehenden Verbindungen zeichnen sich von den früher erhaltenen dadurch aus, dass sie leichter und besser zur Krystallisation zu bringen sind. Ein dem Methyl-Benzylamarintrijodid entsprechendes Jodid hatte sich bei diesem Versuch nicht gebildet, Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten nur

Benzylamarinäthyljodid.

Diese Verbindung ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem Wasser und in Aether fast unlöslich; in heissem Alkohol löst sie sich sehr leicht. Kalter Alkohol und Chloroform nehmen beträchtliche Mengen davon auf. Aus Alkohol krystallisirt sie in gut ausgebildeten rhombischen Täfelchen, die sich an der Luft und im Licht leicht gelblich färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° C. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf das Jodid: Dagegen scheiden alkoholische Kali- und Natronlösung leicht die freie Base ab.

Die Jodbestimmungen ergaben:

angew. Substanz: 0,17925 gr. gaben 0,0776 gr. Ag J, entspr. 23,4 % J

angew. Substanz: 0,190 gr. gaben 0,082 gr. Ag J, entspr. 23,3 % J

Berechnet:	Gefunden:
23,3 %	23,3 % und 23,4 % J.

Die Verbindung entspricht der Formel:

$C_{21} H_{17} (C_7 H_7) N_2 C_2 H_5 J$,

Aus diesem Jodid wurde das entsprechende Chlorid dargestellt:

Benzylamarinäthylchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung schlägt man folgenden Weg ein:

Benzylamarinmethyljodid wird mit etwa der drei- bis vierfachen Menge von frischgefälltem Chlorsilber im Porcellanmörser verrieben und darauf mit verdünntem Alkohol zu einem Brei angerührt. Die Umsetzung kann durch blosses Reiben zu Ende geführt werden; doch ist es gut, ab und zu das Ganze auf dem Wasserbade etwas zu erwärmen. Der Brei nimmt gleich anfangs eine gelbliche Farbe an, die bei fortschreitender Reaktion zunimmt. Das Ende der Umsetzung erkennt man daran, dass eine Probe des Breies mit Alkohol extrahirt, auf Zusatz von Silbernitrat nur weisses Chlorsilber ausscheidet. Wenn dieser Punkt erreicht ist, wird die ganze Reaktionsmasse mit Alkohol extrahirt. Die Lösung hinterlässt das Chlorid in ziemlich unreinem Zustand. Mehrmaliges Umkrystallisiren oder Filtration durch Knochenkohle liefert ein reines Produkt.

Die Verbindung ist in heissem Wasser so gut wie unlöslich, ebenso in Aether; Alkohol und Chloroform

dagegen lösen sie leicht. Sie krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei 125° C. schmelzen. Ammoniak greift den Körper nicht an.

Eine Chlorbestimmung ergab

7,8 % Cl,

während die Formel:

$C_{21} H_{17} (C_7 H_7) N_2 . C_2 H_5 Cl$

8,05 % Cl

verlangt.

Platindoppelsalz des Benzylamarinäthylchlorids.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chlorids mit Platinchlorid, so erhält man einen hellgelben Niederschlag. Derselbe ist in Wasser unlöslich; kocht man ihn mit Alkohol im Proberöhrchen, so ballt er sich zu einem braunen Klumpen zusammen, von dem nur wenig gelöst wird. Das Doppelsalz enthält Krystallwasser, welches es bei 120° C. verliert. Bei 125° C. beginnt es zusammenzusintern und ist bei 152° C. zu einer braunen Masse geschmolzen, beim Erhitzen über 200° C. tritt Zersetzung ein.

Die Analysen ergaben:

angew. Substanz: 0,1615 gr.

nach einstündigem Erhitzen auf 120° C.

Verlust: 0,007 gr. = 4,5 % $H_2 O$.

Eine Platin- und Chlorbestimmung nach der Wallach'schen Methode ergab:

angew. Substanz 0,1545 gr.

lieferten: 0,0204 gr. Pt = 15,5 % Pt.

0,101 gr. Ag Cl = 16,6 % Cl.

Ein Wassergehalt von 3 Molekülen entspricht einem Trockenverlust von 4,7 %. Gefunden: 4,5 %.

Gefunden:	Berechnet:
15,5 % Pt und 16,6 % Cl.	15,6 % Pt und 17,1 % Cl.

Das Doppelsalz entspricht der Formel:

$(C_{21}\,H_{17}\,(C_7\,H_7)\,N_2.\,C_2\,H_5\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4 + 3\,H_2\,O.$

Aethyl-Benzylamarin.

Man stellt diese Base aus dem Benzylamarinaethyljodid dar durch Behandeln mit alkoholischer Kalilösung. Die nach dem Verdampfen des Alkohols erhaltene unreine Base wird aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält sie hierbei in dünnen farblosen Blättchen. Das Aethylbenzylamarin ist leicht löslich in Aether und Chloroform, in Wasser ist es unlöslich.

Die Krystalle schmelzen ohne sich zu färben bei 135° C.

Die Elementaranalyse ergab:

angew. Substanz: 0,194 gr.

Gefunden: H_2O = 0,1240 gr. = 7,07 % H

CO_2 = 0,616 gr. = 86,5 % C.

Berechnet: 6,7 % H.

86,5 % C.

Die Base ist also Aethyl-Benzylamarin

$C_{21}\,H_{16}\,(C_7\,H_7)\,(C_2\,H_5)\,N_2.$

Platindoppelsalz des salzsauren Aethyl-Benzylamarins.

Platinchlorid fällt aus einer alkoholischen mit etwas Salzsäure versetzten Lösung der freien Base einen schön gelben Niederschlag.

Derselbe ist in Wasser, ebenso in Aether unlöslich. Alkohol, sogar stark verdünnter, nimmt ihn leicht auf.

Im Capillarröhrchen erhitzt, sintert er bei 125° C. zusammen und ist bei 135° C. geschmolzen. Bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Aufblähen. Das Salz ist wasserfrei.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angew. Substanz: 0,14 gr. gaben beim vorsichtigen Abglühen: 0,0175 gr. Pt, entspr. 15, 4%.

Eine gleichzeitige Chlor- und Platinbestimmung ergab bei

0,15775 gr. angew. Substanz:

0,02375 gr. Pt, entsprechend 15,09 % Pt

und 0,107 gr. Ag Cl, entsprechend 17 % Cl.

Berechnet: 15,6 % Pt und 17,1 % Cl auf.

$[(C_{21}\,H_{16}\,(C_7\,H_7)\,C_2\,H_5\,N_2\,(H\,Cl)]_2\,Pt\,Cl_4$.

Von dem **isomeren** Platindoppelsalz des Benzylamarinaethylchlorids unterscheidet sich dieses Doppelsalz durch seinen Mangel an Krystallwasser, durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und von vorn herein durch seine etwas dunklere Farbe.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. CLAUS ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. CLAUS und Herrn Prof. Dr. WILLGERODT, sowie Herrn Dr. ELBS sage ich für die mir bei meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Freiburg i. B., im Mai 1884.

Hans Kohlstock.